

**FLAME RESISTANT THERMOPLASTIC BLENDS HAVING REDUCED DRIPPAGE****Patent number:** JP7502068T**Publication date:** 1995-03-02**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- international:** C08K3/00; C08K5/42; C08L69/00; C08L83/10;  
C08K3/00; C08K5/00; C08L69/00; C08L83/00, (IPC1-7);  
C08L69/00; C08L67/03; C08L83/00

**- european:** C08K3/00P5; C08K5/42; C08L69/00; C08L69/00B

**Application number:** JP19930509218T 19930927

**Priority number(s):** WO1993US09147 19930927; US19920957495  
19921007

**Also published as:**

WO9407956 (A1)

EP0615533 (A1)

**BEST AVAILABLE COPY**[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP7502068T

Abstract of corresponding document: **WO9407956**

Disclosed are aromatic brominated polycarbonate/polyester carbonate/silicone polyimide compositions having improved flame resistance and reduced drippage and heat release rate, comprising by weight: (A) from about 20 to about 77 parts of an aromatic brominated polycarbonate resin; (B) from about 20 to about 77 parts of a polyester carbonate resin; (C) from about 0.5 to about 10 parts of a silicone-polyimide resin; (D) from about 0 to about 25 parts of an aromatic polycarbonate having a molecular weight of from about 40,000 to about 90,000; the sum of (A)-(D) being 100 parts by weight; (E) from about 0.05 to about 2.0 parts of a metal salt of a halogenated monomeric or polymeric aromatic sulfonic acid or mixtures thereof, wherein the metal salt is selected from the group consisting of alkali metal salts, alkaline earth metal salts, and mixtures of the metal salts; and (F) from about 0.1 to about 5.0 parts by weight of filler or a pigment.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Flame resistant polycarbonate resin blends - comprise brominated polycarbonate(s), polyester carbonate(s), silicone-polyimide resin(s), aromatic polycarbonate(s) and metal salt(s) of monomeric or polymeric halogenated aromatic sulphonic acids

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO

Inventors: CLARK A H; ROSENQUIST N R

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9407956	A1	19940414	WO 93US9147	A	19930927	199416	B
EP 615533	A1	19940921	EP 93922400	A	19930927	199436	
			WO 93US9147	A	19930927		
JP 7502068	W	19950302	WO 93US9147	A	19930927	199517	
			JP 94509218	A	19930927		
US 6031036	A	20000229	US 92957495	A	19921007	200018	
			US 93165565	A	19931210		

Priority Applications (Number Kind Date): US 92957495 A ( 19921007); US 93165565 A ( 19931210)

Cited Patents: DE 2535263; DE 3300853; EP 377210 ; FR 2256210; US 3940366 ; US 4923933

Patent Details					
Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9407956	A1		22	C08L-069/00	
Designated States (National): JP					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
US 6031036	A			C08K-005/42	Cont of application US 92957495
EP 615533	A1	E		C08L-069/00	Based on patent WO 9407956
Designated States (Regional): DE ES FR GB IT NL					
JP 7502068	W		10	C08L-069/00	Based on patent WO 9407956

#### Abstract:

WO 9407956 A

A resin blend with improved flame resistance and reduced drippage and heat release comprises: (a) 20-77 wt.% of an aromatic brominated polycarbonate (A); (b) 20-77 wt.% of a polyester carbonate resin (B); (c) 0.5-10 wt.% of a silicone-polyimide resin (C); (d) 0-25 wt.% of an aromatic polycarbonate (D) with a mol.wt. of 40,000 - 90,000; and based on 100 pts.wt. of the resin blend; (e) 0.02-2.0 pts.wt. of an alkali metal or alkaline earth metal salt of a monomeric or

polymeric halogenated aromatic sulphonic acid (E); and (f) 0.1-5 pts.wt. of a filler or pigment (F).

USE/ADVANTAGE - The resin blend is used in interior panels, protective and decorative film coatings and components in aircraft, cars, buses and trains. Panels are formed by thermo-forming sheet or injection moulding. The blends have good physical properties, temp. resistance, char without dripping, and have low heat release and smoke emission.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9855687

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-502068

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)3月2日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 69/00	L P N	9363-4 J	
67/03	L P E	8933-4 J	
83/00	L R M	8319-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-509218  
 (86)(22)出願日 平成5年(1993)9月27日  
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)6月2日  
 (86)国際出願番号 PCT/US93/09147  
 (87)国際公開番号 WO94/07956  
 (87)国際公開日 平成6年(1994)4月14日  
 (31)優先権主張番号 957,495  
 (32)優先日 1992年10月7日  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP

(71)出願人 ゼネラル エレクトリック カンパニイ  
 米国、ニューヨーク州 12345、スケネクタディ、リバーロード、1番  
 (72)発明者 ローゼンキスト、ナイルス リチャード  
 米国、インディアナ州 47712、エヴァンスビル、サウス ウィロウ ロード732  
 (72)発明者 クラーク、アンジェリカ ハワード  
 米国、インディアナ州 47620、マウントヴァーノン、バインハースト ドライブ 1019  
 (74)復代理人 弁理士 安達 光雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 滴下が減少した耐燃性熱可塑性樹脂ブレンド

## (57)【要約】

(A)芳香族臭素化ポリカーボネート樹脂約20～約77重量部；(B)ポリエステルカーボネート樹脂約20～約77重量部；(C)シリコンポリイミド樹脂約0.5～約10重量部；(D)分子量が約40000～約90000の芳香族ポリカーボネート約ゼロ～約25重量部を含有し、(A)～(D)の合計が100重量部であり；ならびに(E)モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩またはその混合物であって、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびこれら金属塩の混合物からなる群から選択される金属塩約0.05～約2.0重量部；および(F)充填剤または顔料約0.1～約5.0重量部を含有する、耐燃性が改良され、滴下が減少し、放熱速度が低下した芳香族臭素化ポリカーボネート/ポリエステルカーボネート/シリコンポリイミド組成物を開示する。

## 請求の範囲

1. (A) 芳香族異素化ポリカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(B) ポリエステルカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(C) シリコンーポリイミド樹脂約0.5～約10重量部；および

(D) 分子量が約40000～約90000の芳香族ポリカーボネート約ゼロ～約25重量部；

を含有し、(A)～(D)の合計が100重量部であり、ならびに

(E) モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩またはその混合物であって、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびこれら金属塩の混合物からなる群から選択される金属塩を、(A)～(D)の100重量部当たり約0.05～約2.0重量部；および

(F) 充填剤または顔料を、(A)～(D)の合計重量部の100重量部当たり約0.1～約5.0重量部；を含有する、耐燃性が改良され、滴下が減少し放熱速度が低下した芳香族異素化ポリカーボネート／ポリエステルカーボネート／シリコンポリイミド組成物。

2. (E) モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩の量が約0.08～0.4重量部である請求の範囲第1項記載の組成物。

3. (E) モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩の量が約0.08～約0.2重量部

の範囲第6項記載の組成物。

8. 金属塩が2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウムである請求の範囲第7項記載の組成物。

9. (A)の量が約30～約50重量部の範囲内にあり、(B)の量が約45～約55重量部の範囲内にあり、(C)の量が約2～約7重量部の範囲内にあり、(D)の量が約ゼロ～約10重量部の範囲内にあり、および(A)～(D)の合計が100重量部である請求の範囲第1項記載の組成物。

10. (A)の量が約35～約47重量部の範囲内にあり、(B)の量が約47～約53重量部の範囲内にあり、(C)の量が約3～約5重量部の範囲内にあり、(D)の量が約ゼロ～約5重量部の範囲内にあり、および(A)～(D)の合計が100重量部である請求の範囲第9項記載の組成物。

11. 異素化ポリカーボネートが異素化二価フェノールと二価フェノールの混合物およびカーボネート前駆物質から誘導され、ポリエステルカーボネートが、ビスフェノールA、カーボネート前駆物質、およびテレフタル酸、イソフタル酸およびその混合物からなる群から選択されるフタレート組成物から誘導され；ならびにシリコンポリイミドがシリコンポリエーテルイミドである請求の範囲第1項記載の組成物。

12. (D) 芳香族ポリカーボネートの分子量が約43000～約80000の範囲内にある請求の範囲第1項記載の組成物。

である請求の範囲第2項記載の組成物。

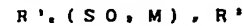
4. (F)の量が約0.2～約4重量部である請求の範囲第1項記載の組成物。

5. (F)の量が約0.25～約3重量部である請求の範囲第4項記載の組成物。

6. (E)がモノマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩であり、下記式：

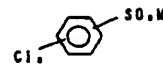


〔式中、〔A〕と〔B〕は、下記式：



〔式中、Rは1～20個の炭素原子を有する有機ラジカルであって、アルキル、アラルキル、アルケニル、アラルケニル、アリール、アリーレン、アルキレン、アラルキレン、アルケニレン、アラルケニレン、アルキリデン、アラルキリデン、アルケニリデンまたはアラルケニリデンからなる群から選択され；R<sup>1</sup>はハロゲンであり；Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の周期表から選択される金属であり；R<sup>2</sup>は1～4個の芳香族環を有するアリーラジカルであり；xは1～17の整数であり；およびyは1～10の整数である〕から順に独立して選択することができる〕で表される請求の範囲第1項記載の組成物。

7. 金属塩が下記式：



〔式中、zは1～5の範囲の数字である〕で表される請求

13. (D) 芳香族ポリカーボネートの分子量が約45000～約60000の範囲内にある請求の範囲第12項記載の組成物。

14. 充填剤が組成物の熱放出を低下させるのに適切であり、約0.20～約4.0重量部の量で存在している請求の範囲第1項記載の組成物。

15. (A) 芳香族異素化ポリカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(B) ポリエステルカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(C) シリコンポリイミド樹脂約0.5～約10重量部；および

(D) 分子量が約40000～約90000の芳香族ポリカーボネート約ゼロ～約25重量部；

を含有し、(A)～(D)の合計が100重量部であり、ならびに

(E) モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩またはその混合物であって、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびこれら金属塩の混合物からなる群から選択される金属塩約0.05～約2.0重量部；および

(F) 組成物の熱放出を低下させるのに適切な充填剤または顔料約0.1～約5.0重量部；

で特に構成されている、耐燃性が改良され滴下が減少し放熱速度が低下した芳香族異素化ポリカーボネート／ポリエステルカーボネート／シリコンポリイミド組成物。

16. (a) 芳香族異素化ポリカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(b) ポリエステルカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(c) シリコンポリイミド樹脂約0.5～約10重量部；および

(d) 分子量が約40000～約90000の芳香族ポリカーボネート約ゼロ～約25重量部；

を含有し、(a)～(d)の合計が100重量部であり、ならびに

(e) 充填剤または顔料約0.1～約5.0重量部；

を含有する耐燃性の芳香族異素化ポリカーボネート／ポリエステルカーボネート／シリコンポリイミド組成物の滴下を減少させる方法であって；

(f) モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩またはその混合物であって、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびこれら金属塩の混合物から選択される金属塩約0.05～約2.0重量部を上記ポリマー組成物に混合するステップからなる方法。

17. (i) 芳香族異素化ポリカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(ii) ポリエステルカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(iii) シリコンポリイミド樹脂約0.5～約10重量部；

(iv) 分子量が約40000～約90000の芳香族ポ

リカーボネート約ゼロ～約25重量部；

を含有し、(i)～(iv)の合計が100重量部であり、ならびに

(v) モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩またはその混合物であって、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびこれら金属塩の混合物からなる群から選択される金属塩約0.05～約2.0重量部；

を含有する耐燃性の芳香族異素化ポリカーボネート／ポリエステルカーボネート／シリコンポリイミド組成物の熱放出特性を低下させる方法であって；

(vi) 組成物の熱放出を低下させるのに適切な充填剤または顔料約0.2～約4.0重量部を上記ポリマー組成物に混合するステップからなる方法。

#### 明 細 書

滴下が減少した耐燃性熱可塑性樹脂ブレンド。

#### 発明の背景

本発明は耐燃性熱可塑性樹脂ブレンドに関する。さらに詳しくは本発明は芳香族異素化ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートおよびシリコンポリイミドを含有する熱可塑性樹脂ブレンドの滴下を減少させるある種の場の添加物に関する。

芳香族異素化ポリカーボネート／ポリエステルカーボネート／シリコンポリイミドブレンドは当該技術分野では公知である。文献を引用すれば例えばCurryの米国特許第4923933号がある。このCurryの特許には、このようなブレンドが耐燃性であり、そして低易燃性と低発煙性の特性を示さなければならない航空機の内装用のパネルと部材を製造するのに特に有用であることが開示されている。商業用航空機の内装品用のパネルおよび部材を製造するのに用いる材料の耐燃性と発煙性については種々の必要条件がある。典型的な易燃性の必要条件としては、米国連邦法施行規則第14巻(Title 14, Code of Federal Regulations)のPart 25 - Airworthiness Standards - Transport Category Airplanesの1986年および1990年修正規定に規定されている必要条件がある(51米連邦官報26206, 1986年7月21日および51米連邦官報28322, 1986年8月7日を参照)。易燃性規格はオハイオ州立大学で開発されたヒートカロリーメトリック試験法に基づいており、14 C.F.R. Part 25の上記修

正規定に記載されている。なおこの文献は本願に援用する。

これらのブレンドは優れた耐燃性をもっているが、かようなブレンドが燃焼するときに生じる滴下が減少することが望ましい。

#### 発明の要約

本発明は、モノマーまたはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩、好ましくは2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウムを、芳香族異素化ポリカーボネート／ポリエステルカーボネート／シリコンポリイミドブレンドに添加すると、かようなブレンドが燃焼するときに生じる滴下が減少することが発見されたことに基づいている。

したがって本発明は、

(A) 芳香族異素化ポリカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(B) ポリエステルカーボネート樹脂約20～約77重量部；

(C) シリコンポリイミド樹脂約0.5～約10重量部；および

(D) 分子量が約40000～約90000の未置換芳香族ポリカーボネート約ゼロ～約25重量部；

を含有し(A)～(D)の合計が100重量部であり、ならびに

(E) モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩またはその混合物であって、アルカリ金

塩、アルカリ土類金属塩およびこれら金属塩の混合物からなる群から選択される金属塩約0.05〜約2.0重量部；および

(F) 充填剤または顔料約0.1〜約5.0重量部；を含有する、耐燃性が改良され、滴下が減少し放熱速度が低下した芳香族具素化ポリカーボネート／ポリエステルカーボネート／シリコンポリイミドブレンドを提供するものである。

本発明はさらに、成分の(A)〜(C)と任意に(D)および(F)を含有する組成物の燃焼中の滴下を減少させる方法であって、上記組成物に(E)を添加するステップからなる方法を提供するものである。さらに本発明は、成分の(A)〜(C)と任意に(D)および(E)を含有する組成物の放熱性を低下させる方法であって、上記組成物に(F)を添加するステップからなる方法を提供するものである。

#### 発明の詳細な説明

本発明の組成物は、(A)芳香族具素化ポリカーボネート樹脂；(B)ポリエステルカーボネート樹脂；および(C)シリコンポリイミド樹脂を含有し、ならびに任意に(D)芳香族未置換ポリカーボネート；(E)モノマーもしくはポリマーのハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩またはその混合物および(F)組成物の放熱を低下させるのに有効な充填剤または顔料を含有している。

本発明の組成物は、約20〜約77重量部好ましくは約30〜約50重量部および最も好ましくは約35〜約47

重量部の(A)；約20〜約77重量部好ましくは約45〜約55重量部および最も好ましくは約47〜約53重量部の(B)；約0.5〜約10重量部好ましくは約2〜約7重量部および最も好ましくは約3〜約5重量部の(C)；ならびに約ゼロ〜約25重量部好ましくは約ゼロ〜約10重量部および最も好ましくは約ゼロ〜約5重量部の(D)を含有し、(A)〜(D)の合計が100重量部であり、さらに、(A)〜(D)の混合重量部の100重量部当り、約0.05〜約2.0重量部好ましくは約0.08〜約0.4重量部および最も好ましくは約0.08〜約0.2重量部の(E)を含有している。充填剤または顔料(F)は、(A)〜(D)の混合重量部の100重量部当り、約0.1〜約5重量部好ましくは約0.2〜約4重量部および最も好ましくは約0.25〜約3重量部の範囲内の量で含有されている。

本発明の組成物の成分(A)は具素化ポリカーボネートである。これらの具素化ポリカーボネート類は、高分子量で耐燃性の熱可塑性芳香族ポリマーであり、平均分子量が約8000〜200000を超え好ましくは約20000〜80000であり、固有粘度が25℃にて塩化メチレン中で測定して0.40〜1.0dl/gである。この具素化ポリカーボネートは分枝していても分枝していなくてもよい。

この具素化ポリカーボネート類は好ましくは具素化二価フェノール類およびカーボネート前駆物質から誘導される。あるいは具素化ポリカーボネート類は、カーボネート前

駆物質ならびに具素化および非具素化の芳香族二価フェノール類の混合物から誘導される。適切な耐燃性具素化ポリカーボネート類は米国特許第4923933号(Curry)、同第4170711号(Orlandoら)および同第3929908号(Orlandoら)に開示されている。なおこれらの文献は本願に援用するものである。

好ましい具素化二価フェノール類としては、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび2,2',6,6'-テトラメチル-3,3',5,5'-テトラプロモ-4,4'-ビフェノールがある。

具素化二価フェノール類と混合して具素化ポリカーボネート類を製造するのに適切な非具素化二価フェノール類としては、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、および(3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシフェニル)メタンがある。

2種類以上の具素化および非具素化の二価フェノール類の混合物を使用することができる。直鎖具素化ポリカーボネートと分枝具素化ポリカーボネートがブレンド可能な場合、分枝具素化ポリカーボネートも使用できる。

カーボネート前駆物質はハロゲン化カルボニルでもよい。使用できるハロゲン化カルボニルは臭化カルボニル、塩化カルボニルおよびその混合物である。

本発明に用いられるポリカーボネート類は当該技術分野

で公知の方法で製造することができる。例えば、具素化二価フェノールまたは具素化二価フェノールと非具素化二価フェノールの混合物、および炭酸ジフェニルまたはホスゲンをも米国特許第4081750号および同第4123436号に記載の方法にしたがって反応させることによって製造することができる。なおこれらの文献は本願に援用するものである。二価フェノール類の混合物を用いる場合、その混合物は、耐燃性具素化ポリカーボネートを得るため、好ましくは少なくとも25モル%の具素化二価フェノールを含有し、より好ましくは少なくとも25〜55モル%の具素化二価フェノールを含有している。最も好ましくは、ポリカーボネートは、25〜35モル%の具素化二価フェノールおよび75〜65モル%の非具素化二価フェノールを含有する二価フェノール組成物から誘導される。

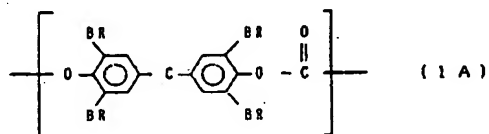
芳香族ポリカーボネート類は一般に一官能性の分子量調節剤、酸受容体および触媒を用いて製造される。使用できる分子量調節剤としては、フェノール、アルキル化フェノール類例えば4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、p-tert-ブチルフェノール、4-クミルフェノールなどがある。フェノールまたはアルキル化フェノールを分子量調節剤として使用することが好ましい。

酸受容体は有機または無機の酸受容体のいずれでもよい。適切な有機の酸受容体は第三級アミンであり、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリブチルアミンなどのような物質が挙げられる。無機の酸受容体は、ア

ルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩またはリン酸塩である受容体である。

使用可能な触媒は、一般にモノマーとホスゲンの重合反応を促進する触媒である。適切な触媒としては、第三級アミン類例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、N、N-ジメチルアニリン；第四級アンモニウム化合物類例えば臭化テトラエチルアンモニウム、臭化セチルトリエチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-n-ヘプチルアンモニウム、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム；ならびに第四級ホスホニウム化合物類例えば臭化n-ブチルトリフェニルホスホニウムおよび臭化メチルトリフェニルホスホニウムがある。

最も好ましい臭素化ポリカーボネートは、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(29モル%)とビスフェノールA(71モル%)の混合物およびホスゲンから製造され、下記式で表される繰返し単位のランダム混合物を含有する臭素化ポリカーボネート樹脂が得られる。

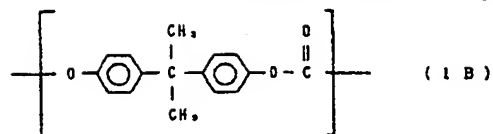


ポリフタレートカーボネート類を製造するのに使用できる二価フェノール類は、例えばCurryの米国特許第4923933号に開示されている。なおこの文献は本題に援用するものである。このような二価フェノール類の例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(“ビスフェノールA”または“BPA”としても知られている)、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-6-ニトロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチル-3-メトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシルメタン、および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパンがある。

これらの二価フェノール類は、単独または二種以上の異なる二価フェノールの混合で使用することができる。最も好ましい二価フェノールはビスフェノールAである。

一般に二官能性フタル酸という用語には酸二ハロゲン化物のようなその反応性誘導体が含まれる。

本発明を実施するのに有用なポリフタレートカーボネート類を製造する際にフタレート組成物として使用されるフタル酸類としては、イソフタル酸、テレフタル酸およびその混合物がある。より好ましくはフタレート組成物は、モル比が約6:94〜約90:10および最も好ましくはモ



ポリカーボネートの公知の製造方法としては熔融法と界面重合法がある。ポリエステルカーボネート類とその製造法は当該技術分野では公知であり、米国特許第3303331号に開示されている。本発明に用いられるポリフタレートカーボネート類は、ポリエステルカーボネート類の公知の製造方法によって製造することができる。

本発明の組成物の成分(B)はポリフタレートカーボネートである。これらのポリマーは、そのポリマー連鎖中に炭酸基、フタル酸基および芳香族炭素環基を含有するポリエステルである。このポリフタレートカーボネート類は、二官能性フタル酸またはこの酸の反応性誘導体例えば酸二ハロゲン化物(以後フタレート組成物と呼ぶ)、二価フェノールおよびカーボネート前駆物質を反応させることによって製造することができる。好ましくは二価フェノール、およびフタレート組成物とカーボネート前駆物質の混合モル数は、好ましくは約52:48〜48:52のモル比であり、より好ましくは約50:50である。好ましくはフタレート組成物とカーボネート前駆物質は90:10〜32:68のモル比で、より好ましくは80:20〜48:52で、および最も好ましくは約72:28で反応させる。

ル比が約7:93のテレフタル酸とイソフタル酸の酸二ハロゲン化物の混合物である。

カーボネート前駆物質は、ハロゲン化カルボニル、カーボネートエステルまたはハロホーメートである。本発明に用いることができるハロゲン化カルボニル類は、塩化カルボニル、臭化カルボニルおよびその混合物である。本発明に用いることができるカーボネートエステル類の例は、ジフェニルカーボネート；ジ(ハロフェニル)カーボネート類例えばジ(クロロフェニル)カーボネート、ジ(ブromoフェニル)カーボネート、ジ(トリクロロフェニル)カーボネート、ジ(トリブromoフェニル)カーボネート；ジ(ナフテル)カーボネート；ジ(クロロナフテル)カーボネート；フェニルトリルカーボネート；クロロフェニルクロロナフテルカーボネートなどまたはその混合物である。本発明に有用なハロホーメート類としては、二価フェノール類のビスハロホーメート類(ヒドロキノンのビスクロロホーメート類など)またはグリコール類のビスハロホーメート類(エチレングリコール、ネオペンテルグリコール、ポリエチレングリコールなどのビスハロホーメート類)が挙げられる。ホスゲンとしても知られている塩化カルボニルが最も好ましい。

二価フェノール、カーボネート前駆物質およびフタル酸もしくはその反応性誘導体間の共反応中には、触媒、分子重量調節剤および酸受容体も存在している。適切な分子重量調節剤の例としては、フェノール、4-クミルフェノール、ヒョーブチルフェノールなどがある。適切な触媒の例と



しては、第三級アミン類、第四級アンモニウム化合物類、第四級ホスホニウム化合物類などが挙げられる。適切な酸受容体類の例としては第三級アミン類、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物などがある。

二価フェノール類、フタル酸類またはその反応性誘導体(二ハロゲン化フタル酸類、例えば二塩化物)およびホスゲンから誘導されるポリフタレートカーボネート樹脂は高レベルの耐熱性を示す。より好ましいクラスのポリフタレートカーボネート樹脂は、ビスフェノールA：テレフタル酸、イソフタル酸もしくはテレフタル酸とイソフタル酸の混合物、または塩化イソフタロイル、塩化テレフタロイルもしくは塩化イソフタロイルと塩化テレフタロイルの混合物：およびホスゲンから誘導される樹脂である。最も好ましいポリフタレートカーボネート樹脂は、ビスフェノールA：ホスゲン：および二塩化テレフタロイルと二塩化イソフタロイルの混合物(二塩化テレフタロイルと二塩化イソフタロイルのモル比が約5：95～95：5で存在し、より好ましくはそのモル比は約6：94～90：10であり最も好ましくはそのモル比は約7：93である)から誘導される。

成分(C)はシリコーンポリイミドである。適切なシリコーンポリイミドは、Curryの米国特許第4923933号に記載の方法によって製造することができる。なおこの文献はすでに本願に援用されている。Curryの上記特許に開示されている一方法では、このようなシリコーン-

テルフェニル)プロパン：4、4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン：4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン：および4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドである。最も好ましくはYは2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロピルラジカルであり、この場合、ポリカーボネートは"ビスフェノールAポリカーボネート"である。

本発明に用いられるポリカーボネート類は、ジヒドロキシ芳香族化合物を、ホスゲンのようなカーボネート前駆物質、ハロホーメートもしくはカーボネートエステル、分子量調節剤、酸受容体および触媒と反応させることによって製造することができる。ポリカーボネート類の製造方法は当該技術分野では公知であり、例えば米国特許第4452933号に記載されている。なおこの文献は本願に援用するものである。

適切なカーボネート前駆物質の例としては、臭化カルボニル、塩化カルボニルおよびその混合物：ジフェニルカーボネート：ジ(ハロフェニル)カーボネート例えばジ(トリクロロフェニル)カーボネート、ジ(トリプロモフェニル)カーボネートなど：ジ(アルキルフェニル)カーボネート例えばジ(トリル)カーボネート：ジ(ナフチル)カーボネート：ジ(クロロナフチル)カーボネートまたはその混合物：および二価フェノール類のビス-ハロホーメート類がある。

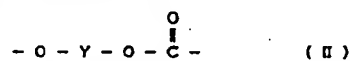
適切な分子量調節剤の例としては、フェノール：アルキル化フェノール類例えば4-(1,1,3,3-テトラメ

ポリイミド類は、アミン末端のポリジオルガノシロキサン、アリールジアミンおよび実質的に等モル量の芳香族ビス無水物および有機二無水物を反応させることによって製造される。

シリコーンポリイミドが存在すると本発明の組成物の発火性が低下する。

好ましくは本発明の組成物はさらに、(D)すなわち芳香族の未置換ポリカーボネートを含有し、その分子量は約40000～約90000であり好ましくは約43000～約80000でありおよび最も好ましくは約45000～約60000である。ポリカーボネート樹脂(D)の分子量は本発明の目的のために重要である。というのはその粘度が増大するとブレンドがOSUの易燃性試験中に流動する傾向が低下するからである。

(D)で表され本願で用いる"ポリカーボネート"という用語は下記式(II)で表される繰返し単位を含有するポリカーボネート類を含んでいる。



ここでYは式：HO-Y-OHで表されるジヒドロキシ芳香族化合物から誘導される二価の芳香族ラジカルである。典型的なジヒドロキシ芳香族化合物は、ビスフェノールA(BPA)としても知られている2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン：ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン：2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メ

テルブチル)フェノール、4-クミルフェノール、p-tert-ブチルフェノールなどが挙げられる。好ましい分子量調節剤はフェノールまたはアルキル化フェノールである。

酸受容体は有機または無機の酸受容体でもよい。適切な有機の酸受容体は第三級アミンであり、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリブチルアミンなどのような物質が含まれる。無機の酸受容体は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩またはリン酸塩でもよい。

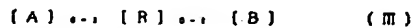
使用可能な触媒は、一般に前記モノマーとホスゲンの重合反応を促進する触媒である。適切な触媒としては、第三級アミン類例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリン：第四級アンモニウム化合物類例えば臭化テトラエチルアンモニウム、臭化セチルトリエチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム：ならびに第四級ホスホニウム化合物例えば臭化n-ブチルトリフェニルホスホニウムおよび臭化メチルトリフェニルホスホニウムが挙げられる。

本発明の組成物の成分(E)は、モノマーまたはポリマーの置換芳香族スルホン酸の金属塩であり、その混合物も含まれる。本発明を実施するのに使用される上記金属塩は

アルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩またはこれらの混合物である。これらの群の金属は、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムである。本発明に有用なハロゲン化芳香族スルホン酸の金属塩は、例えば米国特許第3940366号(Mark)に開示されている。なおこの文献は本願に援用するものである。

本発明を実施するのに用いられる芳香族スルホン酸はハロゲン化芳香族スルホン酸である。このスルホン酸は一つ以上のハロゲン置換基を含有している。ハロゲン置換基が二つ以上の場合、そのハロゲン置換基はすべて同一もしくは異なるハロゲンでもよい。単一もしくは複数のハロゲン置換基は塩素が好ましい。

本発明で用いられるスルホン酸の種類はモノマー形もしくはポリマー形またはこれらの混合物である。モノマーの芳香族スルホン酸の金属塩は下記式(Ⅲ)で最もよく表される。



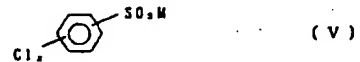
式中、[A]と[B]は順に独立して下記式(Ⅳ)から選択できる。



式中、Rは1~20個の炭素原子を有する有機ラジカルであり、アルキル、アラルキル、アルケニル、アラルケニル、アリール、アリーレン、アルキレン、アラルキレン、アルケニレン、アラルケニレン、アルキリデン、アラルキ

リデン、アルケニリデンまたはアラルケニリデンからなる群から選択され；R<sup>1</sup>はハロゲンラジカルであり、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の周期表から選択される金属であり；R<sup>2</sup>は1~4個の芳香族環を有するアリーラジカルであり；xは1~17の整数で好ましくは1~8の整数であり；およびyは1~10の整数で好ましくは1~3の整数である。

好ましくは、モノマー形の金属塩は下記式(V)で表される。

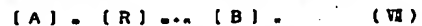


式中、zは1~5の範囲の数字で好ましくは2~4の範囲の数字である。

モノマー形で用いられる最も好ましい金属塩は2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩であり、下記式(VI)で表される。



ポリマー形の置換芳香族スルホン酸が本発明を実施するのに使用される場合、下記式(VII)で表される。



式中、[A]と[B]は独立して前記式(Ⅳ)から選択される。

モノマー形置換酸の各種金属塩の混合物も本発明に使用

することができる。

ポリマー構造体はホモポリマー、コポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーもしくはランダム-ブロックコポリマーまたはこれらのポリマー形の混合物であってもよいと解すべきである。スルホン化芳香族環：非スルホン化芳香族環の比率は、1:1より高く1:100のような高い比率まで変えることができる。

しかし、[A]と[B]の単位はランダムに選択できると解すべきである。さらに、[R<sup>2</sup>]は1~20個の炭素原子を有する有機ラジカルであり、アリーレン、アルキレン、アラルキレン、アルケニレン、アラルケニレン、アルキリデン、アラルキリデン、アルケニリデンおよびアラルケニリデンのいずれかである。ポリマー形の場合、[R<sup>2</sup>]は、本発明に使用され式(Ⅲ)で表される添加物のモノマー形の場合のように一価であることはない。式(Ⅳ)ではmとnの合計は少なくとも4でなければならず2000もの大きな値でもよい。mとnの選択はランダムまたは等しくてもよくまたは一方がゼロでもよい。

モノマーもしくはポリマーの置換および未置換の芳香族スルホン酸の好ましい金属塩は、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩すなわち2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

また本発明の組成物は、組成物の熱放出を低下させる(F)充填剤または顔料を含有している。適切な充填剤としては、ポリカーボネートと相溶性の無機質の充填剤があり、例えば各種タイプの処理クレイ、タルク、二酸化チタン

、ガラスの粒子および/または繊維、酸化亜鉛、処理シリカおよびカーボンブラックが挙げられる。充填剤または顔料は、本発明のブレンドの放熱を低下させるのに有効な量すなわち、(A)~(D)の合計重量部の100重量部当り、約0.10~約5.0重量部、好ましくは約0.20~約4.0重量部および最も好ましくは約0.25~約3.0重量部で用いられる。

好ましくは、本発明の組成物は、ブレンドのOSUピーク特性を低下させるため、二酸化チタンおよびカーボンブラックから選択される(F)顔料を含有している(OSUピークは後記実験の項で定義する)。二酸化チタンまたはカーボンブラックを使用する場合一般に(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量部の100重量部当り、約0.10~約2.5重量部、好ましくは約0.20~約2重量部および最も好ましくは約0.25~約2重量部の範囲内の量で用いられる。

また本発明の組成物は、その他の添加物例え安定剤、可塑剤、柔軟剤、界面活性剤、他の顔料、染料、増強剤、難燃剤および希釈剤を通常の量で含有していてもよい。このような成分の例としては、シリカ、クレイ、シラン類、チタン酸塩類、または他のカップリング剤、安定剤、分解防止剤、加工助剤、接着剤、粘着付与剤、ワックスおよび木材セルロースもしくはガラス繊維のような非連続繊維がある。

ポリカーボネート/ポリフタレートカーボネート/シリコン-ポリイミドブレンドの製造方法にはかなりの種類

がある。従来技術のブレンド法はほぼ満足すべきものである。好ましい方法は、ポリマーおよび粉末、顆粒もしくは繊維の形態の補強材のような添加物をブレンドし、そのブレンドを押出し、次いでその押出物を切断して、通常固体の熱可塑性組成物を成形するのに通常用いられる手段によって成形するのに適切なベレットにすることからなる方法である。

本発明のブレンドは広範囲の物理形態で用いられ、フィルム、成形コンパウンドコーティングなどのような用途がある。フィルムとして用いるかまたは成形製品にする場合、本発明のブレンドは室温下で優れた物理特性をもっているだけでなく、高温下で長期間にわたってその強度および使用荷重に対する優れた応答を保持する。本発明のブレンドから製造されるフィルムは、フィルムが従来使用されている用途に使用することができる。したがって本発明のブレンドは、自動車、バス、レール (rail)、および裝飾と保護を目的とする航空機の用途に用いることができる。本発明のブレンドは、低発煙性と低可燃性のためこれらの用途に特に適している。また本発明のブレンドは、積層構造体に用いることができる。すなわちブレンドのフィルムもしくは溶液を、各種の耐熱性または他のタイプの物質例えばアスベスト、雲母、ガラス繊維などに用い、そのシートを一方を他方の上に重ね、その後、そのシートを高温高圧にかけてその樹脂状結合剤を流動させ次に硬化させて粘着積層構造体が得られる。シートは本発明のブレンドから作ることができ、次いで熱成形して航空機内装品に用いるバ

ネルにすることができる。航空機内装品用のパネルと部材は射出成形法などによっても成形できる。さらに本発明のブレンドはポリフッ化ビニル物質と組合せて使用することができる。ポリフッ化ビニルは本発明のブレンドで製造されたシートの表面に塗布される。このような積層体は、有害な化学作用から表面を保護することができ、かつ裝飾のために使用することもできる。適切なポリフッ化ビニル物質の例としてはTeflon (登録商標) ポリフッ化ビニルがある。

下記の実施例は本発明による特定のブレンドを示す。これらの実施例は例示を目的とするものであり本発明を限定するものではない。これらの実施例において量部と百分率は特にことわらない限り重量部と重量%である。

#### 実施例

##### 実施例1〜3および比較例AとB

以下の実施例において次の用語の意味は下記のとおりである。

PPC: ビスフェノールAと、ホスゲンおよび塩化イソフタロイルと塩化テレフタロイルの混合物との反応から誘導されるポリフタレートカーボネート。ホスゲンと上記混合物のモル比は28:72であり、その混合物は塩化テレフタロイル7モル%および塩化イソフタロイル93モル%を含有している。

TBBPA/BPA PC: BPAおよび臭素化二価フェノールのモル比71:29の混合物と、ホスゲンとの反応生成物から得られるポリカーボネート。なお上記の臭素

化二価フェノールは2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

PC: 分子量が約80000でBPAとホスゲンの反応生成物から得られるポリカーボネート。

SPI: General Electric Company社がUltem (登録商標) D9000として市販しているポリエーテルイミド/ポリジメチルシロキサンコポリマー。

Stabilizer A: Ciba Geigy Corporation社が供給しているIrgafos (登録商標) 168安定剤。

Stabilizer B: Witco Corporation社が供給しているMark (登録商標) 135A安定剤。

顔料: 沈静化 (pacified) 二酸化チタンまたはカーボン

STB: 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム。

KSS: ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム

OSUピーク: オハイオ州立大学熱放出試験法に基づいて測定した熱のピーク放出 (kW/M<sup>2</sup>)。

NBS Smoke D.4: ASTM F814-83 flaming mode, 4分間で試験した場合の米国規格基準局の煙密度。

下記表1に記載した配合の9種の組成物を製造した。"pph"という用語は、PPC、TBBPA/BPA、PCおよびSPIの混合重量部の100重量部あたりの重量部を表す。

表1に記載の9種の各組成物から厚みが80ミルの試験

片を作製した。これらの試験片は、OSUピーク試験法およびNBS Smoke D.4試験法で試験するのに適している。

表 1

配合: 実施例1〜7および比較例AとB

成分	実 施 例 番 号								
	1	2	3	4	5	6	7	A	B
PPC (%)	24.4	45	52	45	45	45	44.5	45	25
TBBPA/BPA (%)	40	40	45	40	40	40	40	40	40
PC (%)	25	10	-	10	10	10	10	10	25
SPI (%)	10	5	3	5	5	5	5.5	5	10
安定剤A (pph)	-	0.1	0.1	-	-	-	0.1	0.1	-
安定剤B (pph)	-	-	-	0.05	0.05	0.05	-	-	-
STB (pph)	0.6	0.8	0.08	0.8	0.8	0.8	0.8	-	-
KSS (pph)	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-
TiO <sub>2</sub> (pph)	-	1.5	1.5	0.5	2.0	-	-	1.5	-
カーボンブラック (pph)	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-

実施例1は、臭素化ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートおよびシリコンポリエーテルイミドを含有するポリマーブレンドの炭化特性と滴下特性に対するSTBの効果を示す。

実施例2は、臭素化ポリカーボネート、ポリエステルカーボネートおよびシリコンポリエーテルイミドを含有するポリマーブレンドの炭化、滴下およびOSUの特性に対



国際調査報告		Mark of Applicant No. PCT/US 93/09147
Citation of documents considered to be relevant		
Category	Citation of documents, with abstracts, when appropriate, of the relevant documents	Number of pages
A	DE-A-33 00 853 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 29 January 1982 see claims 1-10	1-17

Form PCT/ISA for international search reports (July 1992)

国際調査報告		Mark of Applicant No. PCT/US 93/09147
Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family members
EP-A-0377210	11-07-90	US-A- 482333 JP-A- 222951
US-A-492333	08-05-90	EP-A- 0377210 JP-A- 222951
FR-A-2256210	25-07-75	US-A- 3940366 AU-A- 7586274 CA-A- 1062388 DE-A-C 2461043 GB-A- 1496679 JP-C- 1150169 JP-A- 50098545 JP-B- 57043099 NL-A- 7416712 US-A- 4104245 US-A- 4075164
US-A-3940366	24-02-76	AU-A- 7586274 CA-A- 1062388 DE-A-C 2461043 FR-A-B 2256210 GB-A- 1496679 JP-C- 1150169 JP-A- 50098545 JP-B- 57043099 NL-A- 7416712 US-A- 4104245 US-A- 4075164
DE-A-2535263	19-02-76	AU-B- 500210 AU-A- 8355175 CA-A- 1071790 FR-A-B 2299376 GB-A- 1516546 JP-C- 1297275 JP-A- 51052459 JP-B- 60016473 NL-A- 7509519 US-A- 4197232

Form PCT/ISA for international search reports (July 1992)

国際調査報告		Mark of Applicant No. PCT/US 93/09147
Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family members
DE-A-3300853	11-08-83	US-A- 4438231 AU-B- 644592 AU-A- 1083283 JP-B- 4005695 JP-A- 58145754 NL-A- 6300280
		20-03-84 20-08-87 04-09-83 03-02-92 30-08-83 16-08-83

Form PCT/ISA for international search reports (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**